

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4695828号
(P4695828)

(45) 発行日 平成23年6月8日 (2011.6.8)

(24) 登録日 平成23年3月4日 (2011.3.4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 U
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 T
HO 1 M 8/12 (2006.01)	HO 1 M 8/12

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-375577 (P2003-375577)	(73) 特許権者	000005326
(22) 出願日	平成15年11月5日 (2003.11.5)		本田技研工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-141969 (P2005-141969A)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年6月2日 (2005.6.2)	(74) 代理人	100077665
審査請求日	平成17年11月30日 (2005.11.30)		弁理士 千葉 剛宏
		(74) 代理人	100116676
			弁理士 宮寺 利幸
		(74) 代理人	100077805
			弁理士 佐藤 辰彦
		(72) 発明者	山田 隆之
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		(72) 発明者	上出 直樹
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質・電極接合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極と第2電極との間に固体電解質が介在されて構成され、その構成材料が収縮を起こす際に不可避免的に生じた小径気孔を含む前記第1電極がアノード側電極又はカソード側電極のいずれか一方として機能するとともに、前記第2電極がカソード側電極又はアノード側電極の残余の一方として機能する電解質・電極接合体において、

前記第1電極は、ガスを流通させるべく形成されて2次元断面の開口径が1～20μmであり且つ前記小径気孔に比して大径な大径気孔を有するとともに、前記固体電解質に臨む側の端面で前記大径気孔が開口することで生じた凹部及び凸部を有する多孔質体であり、

前記第1電極と前記固体電解質との間に、前記凹部を充填するとともに前記凸部を埋没し、且つ前記固体電解質に臨む側の端面が平坦な平坦化層を有し、

前記平坦化層の気孔率が前記第1電極に比して小さく、且つ厚みが前記凹部の開口径の平均値に対応する値に設定されることを特徴とする電解質・電極接合体。

【請求項2】

請求項1記載の電解質・電極接合体において、前記第1電極の材質と前記平坦化層の材質とが同一であることを特徴とする電解質・電極接合体。

【請求項3】

請求項1又は2記載の電解質・電極接合体において、前記平坦化層の厚みが1～20μmであることを特徴とする電解質・電極接合体。

【請求項 4】

第 1 電極と第 2 電極との間に固体電解質が介在されて構成され、その構成材料が収縮を起こす際に不可避免的に生じた小径気孔を含む前記第 1 電極がアノード側電極又はカソード側電極のいずれか一方として機能するとともに、前記第 2 電極がカソード側電極又はアノード側電極の残余の一方として機能する電解質・電極接合体の製造方法において、

造孔材が予め添加された粒子から成形体を設けた後、前記成形体を仮焼結させるとともに前記造孔材を消失させることによって、2 次元断面の開口径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり且つ前記小径気孔に比して大径な大径気孔を含むとともに、一端面で前記大径気孔が開口することで該一端面に凹部及び凸部が形成された前記第 1 電極を得る工程と、

前記凹部を充填するとともに前記凸部を埋没し、且つ露呈した一端面が平坦な平坦化層を、前記第 1 電極に比して気孔率を小さく、且つ厚みを前記凹部の開口径の平均値に対応する値に設定して設ける工程と、

前記平坦化層上に前記固体電解質を設ける工程と、

前記平坦化層及び前記固体電解質を焼結させる工程と、

焼結された前記固体電解質上に前記第 2 電極を設ける工程と、

を有することを特徴とする電解質・電極接合体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の製造方法において、前記平坦化層を、前記第 1 電極の材質と同一の材質で設けることを特徴とする電解質・電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アノード側電極又はカソード側電極のいずれか一方として機能する第 1 電極と、カソード側電極又はアノード側電極の残余の一方として機能する第 2 電極との間に固体電解質が介在されて構成される電解質・電極接合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池や酸素センサ等の電気化学セルの 1 種として、図 6 に示すように、アノード側電極 1 とカソード側電極 2 との間に固体電解質 3 が介装された電解質・電極接合体 4 を具備するものが例示される。

【0003】

例えば、燃料電池の場合、アノード側電極 1 の材質としては、 Y_2O_3 が 8 モル%程度ドーピングされた安定化ジルコニア (YSZ) と、Ni とが重量比で 1 : 1 の割合であるサーメット等が採用される。また、固体電解質 3 の材質としては YSZ 等が採用され、カソード側電極 2 の材質としては LaMnO_3 等のペロブスカイト型酸化物等が採用される。

【0004】

この種の電解質・電極接合体 3 は、以下のようにして作製される。まず、NiO 粉末と YSZ 粉末とを重量比で 1 : 1 として配合し、湿式ボールミル等によって粉碎・混合してスラリーとする。

【0005】

次に、このスラリーをドクターブレード法等によって膜状に成形することにより、NiO と YSZ との混合物からなるアノード側電極 1 とする。

【0006】

その一方で、YSZ 粉末を湿式ボールミル等によって粉碎するとともにスラリーとする。このスラリーを、上記と同様に、ドクターブレード法等によって膜状に成形することにより、YSZ からなる固体電解質 3 とする。

【0007】

このようにして作製された固体電解質 3 を、前記アノード側電極 1 の一端面に積層し、この状態で両者を同時に焼結させる。これに伴って、アノード側電極 1 と固体電解質 3 とが互いに接合される。

10

20

30

40

50

【0008】

次に、固体電解質3の一端面に、スクリーン印刷法等によって LaMnO_3 のスラリーを膜状に塗布する。このスラリーを、大気雰囲気下で固体電解質3及びアノード側電極1ごと加熱すれば、固体電解質3上にカソード側電極2が焼き付けられ、アノード側電極1とカソード側電極2との間に固体電解質3が介装された電解質・電極接合体4が得られるに至る。

【0009】

この種の電解質・電極接合体4に対し、性能を向上するべく様々な検討がなされている。例えば、特許文献1には、アノード側電極における集電機能を向上させるため、該アノード側電極を、 NiO からなる下層と、 NiO と YSZ との混合物からなる上層との2層構造とすることが提案されている。また、特許文献2には、アノード側電極又はカソード側電極の少なくともいずれか一方と、固体電解質との間に、気孔率が25%以下の $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ からなる反応防止層を設けることが提案されている。特許文献1及び特許文献2によれば、電解質・電極接合体の抵抗値が低下する、とのことである。

【0010】

上記したいずれの燃料電池においても、水素を含有する燃料ガスがアノード側電極1に供給される一方、酸素を含有する酸素含有ガスがカソード側電極2に供給される。このうち、燃料ガスは、該アノード側電極1の気孔を介して固体電解質3側へ移動する。この燃料ガス中の水素と、カソード側電極2で電子と結合して生成し、該カソード側電極2から固体電解質3を経由してアノード側電極1中の YSZ に到達した酸化物イオン(O^{2-})とが結合し、その結果、水蒸気と電子が生成する。水蒸気は、アノード側電極1の気孔を介して該アノード側電極1の一端面へ移動し、最終的に、該一端面から排出される。このことから諒解されるように、アノード側電極1は、該アノード側電極1に供給された燃料ガスや、生成した水蒸気が迅速に拡散するように、所定の割合の気孔を含む多孔質体である必要がある。

【0011】

ところで、多孔質体であるアノード側電極1は、図7に示すように、固体電解質3に臨む側の端面で気孔5が開口して形成された凹部6や、該端面から隆起した凸部7が存在する。このため、固体電解質3のスラリーを薄く塗布した場合、固体電解質3がこの凹部6に入り込み、又は凸部7上に積層された状態で形成されるため、該固体電解質3に陥没(凹部8)及び隆起(凸部9)が発生してしまう。この状態でアノード側電極1と固体電解質3とを焼結させると、両者の熱膨張率が相違することに起因して、固体電解質3の凹部8や凸部9に応力が集中する。その結果、固体電解質3にクラックが生じて酸化物イオン伝導を妨げるようになるので、燃料電池等の発電特性が低下するという不具合がある。

【0012】

この不具合を回避するには、図8に示すように、固体電解質3の厚みを大きくして凹部6を充填するとともに凸部7を埋没させればよい。しかしながら、この場合、固体電解質3の体積抵抗が高くなるので、燃料電池等の発電特性が低下してしまう。また、電解質・電極接合体4の厚みも増すので、電解質・電極接合体4の小型化が困難となる。

【0013】

この点に関する不具合を解消する試みは、これまでのところなされていない。

【0014】

【特許文献1】特開平6-295730号公報

【特許文献2】特開平2003-173802号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、厚みが小さいながらもクラックが生じることが可及的に阻止された固体電解質を備え、このために体積抵抗が小さく、且つ小型である電解質・電極接合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

前記の目的を達成するために、本発明は、第1電極と第2電極との間に固体電解質が介在されて構成され、その構成材料が収縮を起こす際に不可避免的に生じた小径気孔を含む前記第1電極がアノード側電極又はカソード側電極のいずれか一方として機能するとともに、前記第2電極がカソード側電極又はアノード側電極の残余の一方として機能する電解質・電極接合体において、

前記第1電極は、ガスを流通させるべく形成されて2次元断面の開口径が1～20μmであり且つ前記小径気孔に比して大径な大径気孔を有するとともに、前記固体電解質に臨む側の端面で前記大径気孔が開口することで生じた凹部及び凸部を有する多孔質体であり

10

、前記第1電極と前記固体電解質との間に、前記凹部を充填するとともに前記凸部を埋没し、且つ前記固体電解質に臨む側の端面が平坦な平坦化層を有し、

前記平坦化層の気孔率が前記第1電極に比して小さく、且つ厚みが前記凹部の開口径の平均値に対応する値に設定されることを特徴とする。

【0017】

平坦化層が凹部を充填し、且つ凸部を埋没することにより、該平坦化層上に厚みの小さい固体電解質を設ける場合であっても、該固体電解質に陥没や隆起が形成されることが回避される。従って、該固体電解質に応力が集中する部位が著しく少なくなるので、クラックが発生することを可及的に回避することができる。このため、固体電解質の厚みを小さくすることができるので、イオンが固体電解質内を速やかに移動することができるようになり、結局、該固体電解質の内部抵抗が小さくなる。

20

【0018】

以上の理由から、電圧降下が小さい電解質・電極接合体を得ることができるので、例えば、大電流密度で放電する場合においても、大きな放電電圧を示す燃料電池を構成することができる。

【0019】

なお、第1電極の材質と平坦化層の材質とを同一とすることもできる。この場合、第1電極と平坦化層との間の界面抵抗が小さくなるので好適である。

【0020】

30

ここで、第1電極に含まれる気孔には、2次元断面の開口径が1～20μmのものが存在することが好ましい。この場合、内部をガスが迅速に拡散する第1電極を構成することができる。

【0021】

この場合、平坦化層の厚みを1～20μmに設定することが好ましい。このように、本発明においては、平坦化層の厚みを小さく設定することができる。従って、平坦化層を設けることによって、電解質・電極接合体、ひいては燃料電池等の電気化学セルの大型化を招くことがない。

【0022】

また、本発明は、第1電極と第2電極との間に固体電解質が介在されて構成され、その構成材料が収縮を起こす際に不可避免的に生じた小径気孔を含む前記第1電極がアノード側電極又はカソード側電極のいずれか一方として機能するとともに、前記第2電極がカソード側電極又はアノード側電極の残余の一方として機能する電解質・電極接合体の製造方法において、

40

造孔材が予め添加された粒子から成形体を設けた後、前記成形体を仮焼結させるとともに前記造孔材を消失させることによって、2次元断面の開口径が1～20μmであり且つ前記小径気孔に比して大径な大径気孔を含むとともに、一端面で前記大径気孔が開口することで該一端面に凹部及び凸部が形成された前記第1電極を得る工程と、

前記凹部を充填するとともに前記凸部を埋没し、且つ露呈した一端面が平坦な平坦化層を、前記第1電極に比して気孔率を小さく、且つ厚みを前記凹部の開口径の平均値に対応

50

する値に設定して設ける工程と、

前記平坦化層上に前記固体電解質を設ける工程と、

前記平坦化層及び前記固体電解質を焼結させる工程と、

焼結された前記固体電解質上に前記第 2 電極を設ける工程と、

を有することを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

平坦化層で第 1 電極の凹部を充填するとともに凸部を埋没し、該平坦化層上に固体電解質を設けることにより、該固体電解質の厚みが極めて小さい場合においても、平坦な固体電解質を得ることができる。このような固体電解質を焼結させた場合、応力が集中する部位が少ないため、該固体電解質にクラックが発生し難くなる。すなわち、クラックが生じ

10

【 0 0 2 4 】

クラックの量が少ない固体電解質においては、イオンが容易に移動することができる。このため、内部抵抗が小さくなる。また、固体電解質の厚みを小さくすることができるので、該固体電解質の体積抵抗も小さくなる。

【 0 0 2 5 】

平坦化層は、第 1 電極の材質と同一の材質で設けることが好ましい。これにより、第 1 電極と平坦化層との間の界面抵抗を著しく小さくすることができるからである。

【 0 0 2 6 】

また、第 1 電極の原材料である粒子に造孔材を予め添加し、前記造孔材を消失させることによって、2次元断面の開口径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の気孔を設けることが好ましい。このような気孔を有する第 1 電極においては、ガスが速やかに浸透するので、電極反応を効率よく進行させることができる。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、第 1 電極における固体電解質に臨む側の端面に存在する、2次元断面の開口径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である気孔が開くことで生じた凹部を、厚みが前記凹部の開口径の平均値に対応する値に設定された平坦化層で充填するとともに、該端面に存在する凸部を前記平坦化層で埋没させるようにしている。このため、該平坦化層に隣接して設けられる固体電解質の厚みを小さくした場合であっても、該固体電解質にクラックが生じ難くなる。従って、内部抵抗及び体積抵抗が小さく、このために電圧降下が小さく、その結果、例えば、優れた発電性能を示す燃料電池が得られる電解質・電極接合体を構成することができる。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明に係る電解質・電極接合体及びその製造方法につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。なお、以下において、気孔率の数値は全て、酸化ニッケルを還元した後の値を示す。

【 0 0 2 9 】

本実施の形態に係る電解質・電極接合体を有する燃料電池の概略縦断面図を図 1 に示す。この発電セル 10 は、アノード側電極 12 とカソード側電極 14 との間に固体電解質 16 が介装されており、これらが互いに接合されることによって構成された電解質・電極接合体 18 を具備する。そして、アノード側電極 12 と固体電解質 16 との間には、平坦化層 20 が設けられている。

40

【 0 0 3 0 】

本実施の形態において、アノード側電極 12 は、Ni と YSZ とが重量比で 1 : 1 の割合であるサーメット（焼結体）からなり、気孔率は 20 ~ 45 体積%、厚みは約 1 mm である。

【 0 0 3 1 】

図 2 に示すように、アノード側電極には、小径気孔 22 と大径気孔 24 とが存在する。

50

このうち、小径気孔 22 は、アノード側電極の原材料である NiO 粒子が Ni に還元されることに伴って体積収縮を起こすことによって生じる。このような小径気孔 22 の開口径は、図 3 に示すように、2 次元断面の開口における長手方向の両端間の最長寸法 a と、該長手方向に直交する方向における最大寸法 b との平均値として定義される。小径気孔 22 の開口径は、概ね $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内である。

【0032】

一方、大径気孔 24 は、後述する造孔材が消失することによって生じる。従って、大径気孔 24 の開口径は、造孔材の平均粒径を設定することで制御される。また、造孔材の粒径分布を狭くすることにより、大径気孔 24 の開口径分布を狭くすることもできる。例えば、平均粒径が $8 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$ である造孔材を使用した場合、アノード側電極 12 における大径気孔 24 の開口径は、それぞれ、概ね $4 \sim 6 \mu\text{m}$ 、概ね $12 \sim 14 \mu\text{m}$ の範囲内となる。なお、大径気孔 24 の開口径は、小径気孔 22 の開口径と同様に定義される。

10

【0033】

アノード側電極 12 に隣接して設けられた平坦化層 20 は、この場合、アノード側電極 12 と同様に、Ni と YSZ とが重量比で 1 : 1 の割合であるサーメットからなり、その気孔率は 10 ~ 20 体積 % である。すなわち、アノード側電極 12 と平坦化層 20 とは、同一素材且つ同一組成比で構成されているものの、気孔率が互いに相違する。

【0034】

この平坦化層 20 の厚みは、大径気孔 24 の開口径に応じて設定される。例えば、大径気孔 24 の開口径が概ね $4 \sim 6 \mu\text{m}$ である場合にはおよそ $5 \mu\text{m}$ 、概ね $12 \sim 14 \mu\text{m}$ である場合にはおよそ $13 \mu\text{m}$ に設定される。このように、大径気孔 24 の開口径に応じて平坦化層 20 の厚みを設定することにより、電解質・電極接合体 18 が厚くなることを回避することができる。換言すれば、平坦化層 20 を設けることに伴って電解質・電極接合体 18、ひいては発電セル 10 が大型化することはない。

20

【0035】

ここで、平坦化層 20 の厚みは、図 2 に示すように、アノード側電極 12 の端面における平坦な部位から、平坦化層 20 におけるカソード側電極 14 に臨む側の端面までの距離 D として定義される。

【0036】

アノード側電極 12 の固体電解質 16 側に臨む端面で開口した大径気孔 24 の深さは開口径に比して小さく、しかも、平坦化層 20 の厚みが大径気孔 24 の開口径に比して大きいので、平坦化層 20 は、前記端面側で開口した大径気孔 24 (凹部) を充填する。その一方で、平坦化層 20 は、該端面に突出形成した凸部 25 を被覆して該凸部 25 を埋没する。すなわち、アノード側電極 12 の固体電解質 16 側に臨む端面は、平坦化層 20 によって平坦化される。

30

【0037】

そして、該平坦化層 20 における固体電解質 16 側に臨む端面は、平坦面として形成されている。すなわち、この端面は、粗さが極めて小さい面として設けられているため、該平坦化層 20 に隣接する固体電解質 16 が平坦化層 20 の端面の凹部に入り込んで陥没することがない。また、凸部 25 を被覆することもないので、固体電解質 16 に隆起部が形成されることもない。すなわち、固体電解質 16 におけるカソード側電極 14 に臨む側の端面が、平坦となる。

40

【0038】

この場合、固体電解質 16 は YSZ からなり、その厚みは、約 $5 \mu\text{m}$ に設定される。この固体電解質 16 におけるカソード側電極 14 に臨む側の端面は、上記したように平坦である。また、この端面には、該固体電解質 16 の厚みが約 $5 \mu\text{m}$ と極めて小さいにも関わらず、平坦化層 20 を具備しない従来技術に係る電解質・電極接合体に比してクラックの量が著しく少ない。

【0039】

残余のカソード側電極 14 は、ペロブスカイト型酸化物である $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

50

からなる。該カソード側電極 14 の厚みは、例えば、約 30 μm に設定される。

【0040】

このように構成された電解質・電極接合体 18 は、1 対のセパレータ 26 a、26 b の間に介装される（図 1 参照）。また、該セパレータ 26 a、26 b の外側には集電用電極 28 a、28 b がそれぞれ配置され、さらに該集電用電極 28 a、28 b の外側にはエンドプレート 30 a、30 b がそれぞれ配置される。これらエンドプレート 30 a、30 b 同士が図示しないボルトで互いに連結されて電解質・電極接合体 18、セパレータ 26 a、26 b および集電用電極 28 a、28 b がエンドプレート 30 a、30 b で挟持され、これにより発電セル 10 が構成されている。なお、セパレータ 26 a、26 b には、燃料ガス又は酸素含有ガスをアノード側電極 12 又はカソード側電極 14 に供給するためのガス流路 32 a、32 b がそれぞれ形成されている。

10

【0041】

本実施の形態に係る電解質・電極接合体 18 は、基本的には以上のように構成されるものであり、次にその作用効果について説明する。

【0042】

上記したように構成された発電セル 10 を運転するに際しては、該発電セル 10 を 500 ~ 1000 程度まで昇温する。その後、セパレータ 26 b に設けられたガス流路 32 b に酸素を含有する酸素含有ガスを流通させ、その一方で、セパレータ 26 a に設けられたガス流路 32 a に水素を含有する燃料ガスを流通させる。

【0043】

20

酸素含有ガス中の酸素は、 $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ からなるカソード側電極 14 において電子と結合し、酸化物イオン (O^{2-}) を生成する。生成した酸化物イオンは、カソード側電極 14 を起点とし、固体電解質 16 へと伝導する。

【0044】

ここで、上記したように、固体電解質 16 におけるカソード側電極 14 に臨む側の端面は、平坦に設けられている。このため、カソード側電極 14 と固体電解質 16 との接触面積が大きくなるので、カソード側電極 14 と固体電解質 16 との間の界面抵抗が小さくなる。従って、電解質・電極接合体 18 の電圧降下が小さくなる。

【0045】

酸化物イオンは、次に、固体電解質 16 におけるアノード側電極 12 に対向する界面へと移動する。上記したように、固体電解質 16 においては、酸化物イオンの移動を妨げるクラックの量が著しく少ない。換言すれば、酸化物イオンは、固体電解質 16 の内部を容易に移動することができる。すなわち、固体電解質 16 の厚みを小さくすることができるので、酸化物イオンが固体電解質 16 内を速やかに移動することができるようになり、結局、該固体電解質 16 の内部抵抗が小さくなる。

30

【0046】

このように、本実施の形態においては、電解質・電極接合体 18 の電圧降下が小さく、且つ固体電解質 16 の内部抵抗及び体積抵抗が小さい。従って、発電セル 10 を大電流密度で放電する場合においても、比較的大きな放電電圧を得ることができる。

【0047】

40

ここで、本実施の形態に係る電解質・電極接合体 18 を具備する燃料電池と、平坦化層 20 が設けられていないことを除いて同様に構成された電解質・電極接合体を具備する燃料電池との放電試験結果を図 4 に示す。なお、いずれにおいても、固体電解質 16 の厚みは、一般的な固体高分子電解質型燃料電池における固体電解質に比して著しく小さく設定されている。

【0048】

図 4 から諒解されるように、平坦化層 20 が設けられていない場合、アノード側電極 12 に燃料ガスを供給開始してからの経過時間、すなわち、還元時間が比較的短いうちに電圧が降下してしまうのに対し、平坦化層 20 を設けた場合、長時間にわたって一定電圧を得ることができる。このことから、平坦化層 20 を設けることによって、発電性能に優れ

50

る燃料電池を得ることができることが明らかである。

【0049】

酸化物イオンは、さらに、アノード側電極12（サーメット）の構成粒子であるY S Z粒子を介して、アノード側電極12内部を伝導する。

【0050】

一方、アノード側電極12に供給された燃料ガスは、その大部分が大径気孔24を介して、一部は小径気孔22を介して拡散する。このようにして気孔内に入り込んだ燃料ガスに含まれる水素と、該アノード側電極の構成粒子であるY S Z粒子を伝導した酸化物イオンとが反応し、その結果、水蒸気及び電子が放出される。

【0051】

放出された電子は、集電用電極28a、28bに電気的に接続された外部回路に取り出され、該外部回路を付勢するための直流の電気エネルギーとして利用された後、カソード側電極14へと至り、該カソード側電極14に供給された酸素と結合する。

【0052】

また、水蒸気は、アノード側電極12の大径気孔24ないし小径気孔22を介して迅速にセパレータ26aまで拡散し、該セパレータ26aのガス流路32aから系外へと排出される。

【0053】

本実施の形態に係る電解質・電極接合体18は、図5に示すフローチャートに従い、以下のようにして作製することができる。この製造方法は、アノード側電極12の構成粒子から作製した成形体を仮焼結させてアノード側電極12とする第1工程S1と、アノード側電極12の一端面上に平坦化層20を設ける第2工程S2と、前記平坦化層20上に固体電解質16を設ける第3工程S3と、平坦化層20及び固体電解質16をともに焼結させる第4工程S4と、固体電解質16上にカソード側電極14を設ける第5工程S5とを有する。

【0054】

まず、第1工程S1において、NiO粒子とY S Z粒子とを体積比で1：1の割合で混合する。この混合粒子に対し、ポリビニルアルコール系やアクリル系等のバインダと、P M M A樹脂やカーボン等の造孔材とを添加する。

【0055】

造孔材としては、アノード側電極12に設ける大径気孔24の開口径が所望の範囲内となるような平均粒径のものを選定する。例えば、大径気孔24の開口径を概ね4～6μmとする場合には平均粒径が8μmのものを、大径気孔24の開口径を概ね12～14μmとする場合には平均粒径が20μmのものを、それぞれ選定するようにすればよい。

【0056】

また、造孔材の添加割合は、アノード側電極12の気孔率が所望の範囲内となるように設定される。例えば、気孔率を35%とする場合、造孔材の添加割合を37%とすればよい。

【0057】

上記した混合粒子を溶媒に分散して、スラリーとする。このスラリーをドクターブレード法によって厚み約1mmのシート状成形体とし、さらに、該シート状成形体に対して脱脂処理を行う。この脱脂処理によって造孔材が消失し、その消失跡に、造孔材の平均粒径に応じた開口径の大径気孔24が形成される。

【0058】

そして、このシート状成形体を仮焼結する。この際の好適な保持温度は、1100～1200である。この仮焼結で構成粒子が若干融合することに伴い、アノード側電極12がやや収縮する。

【0059】

次に、第2工程S2において、造孔材が添加されていないことを除いては上記と同様に調製されたNiOとY S Zのスラリーを、スクリーン印刷法等によってアノード側電極1

10

20

30

40

50

2の一端面に印刷する。このスラリーが焼結されることによって、平坦化層20が形成される。

【0060】

スラリーの塗布厚みは、大径気孔24の開口径に応じて設定される。例えば、最終的に得られる電解質・電極接合体18における大径気孔24の開口径を概ね12~14 μm とする場合、平坦化層20の厚みを13 μm とすべく、13 μm よりも若干厚くなるように塗布される。このような塗布厚みでスラリーを塗布することにより、アノード側電極12の上端面で開口した大径気孔24が充填され、且つ該上端面に隆起した凸部25が埋没される。また、スラリーの上端面が平坦となる。

【0061】

次に、第3工程S3において、前記スラリー上に、予め調製されたYSZのスラリーをスクリーン印刷法等によって印刷する。

【0062】

そして、第4工程S4において、NiOとYSZのスラリー、及びYSZのスラリーを、アノード側電極12ごと熱処理することによって焼結させる。これにより、NiOとYSZからなる平坦化層20、及びYSZからなる固体電解質16がそれぞれ形成される。焼結温度は、例えば、1400~1500 に設定すればよい。

【0063】

このようにして設けられた平坦化層20は、スラリーに造孔材が添加されていないので、大径気孔24が生じない。このため、気孔率が20%と、アノード側電極12に比して小さくなる。すなわち、アノード側電極12と同一材質且つ同一組成でありながらも、該アノード側電極12に比して気孔率が少ない平坦化層20を設けることができる。

【0064】

次に、第5工程S5において、固体電解質16の露呈した一端面に、スクリーン印刷法等によって $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ のスラリーを塗布する。その後、このスラリーを、大気雰囲気下においてアノード側電極12、平坦化層20及び固体電解質16とともにおよそ1100 で加熱することによって、固体電解質16上にカソード側電極14を焼き付ける。これにより、アノード側電極12とカソード側電極14との間に固体電解質16が介装され、且つアノード側電極12に平坦化層20が隣接した電解質・電極接合体18が得られるに至る。

【0065】

発電セル10(図1参照)を構成するには、さらに、電解質・電極接合体18におけるアノード側電極12及びカソード側電極14の各一端面に、セパレータ26a、26b、集電用電極28a、28b及びエンドプレート30a、30bを配置すればよい。

【0066】

なお、上記した実施の形態においては、アノード側電極12上に平坦化層20、固体電解質16及びカソード側電極14をこの順序で設けるようにしているが、先ずカソード側電極14を設け、該カソード側電極14上に固体電解質16、平坦化層20及びアノード側電極12を設けるようにしてもよい。カソード側電極にガスを拡散させる電解質・電極接合体の場合、カソード側電極上に平坦化層、固体電解質及びアノード側電極をこの順序で設けるようにしてもよい。

【0067】

また、スラリーからシート状成形体を設けることに代替して、粒子に対してプレス成形等を施すことによって成形体を得るようにしてもよい。

【0068】

さらに、平坦化層は、基板となるアノード側電極又はカソード側電極と同一材質且つ同一組成のものに特に限定されるものではなく、例えば、アノード側電極がYSZとNiとが重量比で1:1のサーメットからなる場合、平坦化層を、YSZとNiとが重量比で3:7のサーメット、又は重量比で7:3のサーメットで構成することができる。又は、平坦化層を、Smがドーパされた CeO_2 (SDC)とNiとのサーメットで構成するよう

10

20

30

40

50

にしてもよい。

【0069】

さらにまた、アノード側電極、固体電解質、カソード側電極の材質は、それぞれ、Ni/YSZ、ペロブスカイト型酸化物、YSZに特に限定されるものではない。例えば、カソード側電極を蛍石型酸化物等で構成するようにしてもよい。

【0070】

そして、大径気孔24の開口径は、上記した範囲内に限られるものではなく、造孔材の粒径及びその粒径分布に応じて変化する。しかしながら、大径気孔24の開口径は、10～20μmの範囲内であることが好ましい。この場合、平坦化層20の厚みを10～20μmとすればよい。

10

【0071】

また、造孔材を添加しなくとも気孔を形成することができる。この場合、例えば、アノード側電極12（第1電極）の仮焼結温度や時間と、平坦化層20の焼結温度や時間を制御することによって両者の気孔率を相違させるようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】本実施の形態に係る電解質・電極接合体を有する燃料電池の発電セルの概略縦断面図である。

【図2】図1の要部拡大説明図である。

【図3】気孔の開口径の定義を説明する概略平面説明図である。

20

【図4】平坦化層の有無と燃料電池の放電電圧との関係を示すグラフである。

【図5】本実施の形態に係る電解質・電極接合体の製造方法のフローチャートである。

【図6】従来技術に係る電解質・電極接合体の概略縦断面図である。

【図7】図6の要部拡大説明図である。

【図8】別の従来技術に係る電解質・電極接合体の要部拡大説明図である。

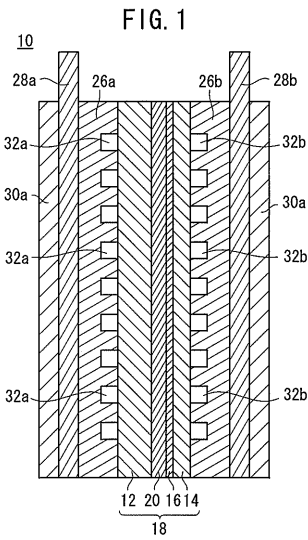
【符号の説明】

【0073】

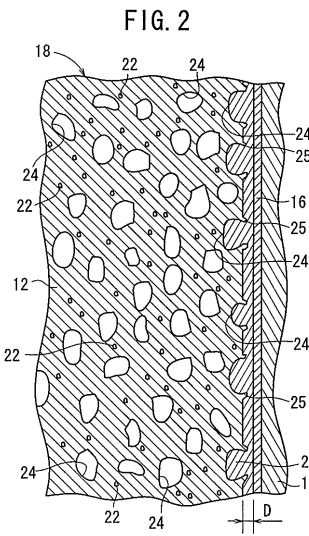
- | | |
|-----------------|------------------|
| 1、12...アノード側電極 | 2、14...カソード側電極 |
| 3、16...固体電解質 | 4、18...電解質・電極接合体 |
| 5、22、24...気孔 | 6、8...凹部 |
| 7、9...凸部 | 10...発電セル |
| 26a、26b...セパレータ | 28a、28b...集電用電極 |
| 32a、32b...ガス流路 | |

30

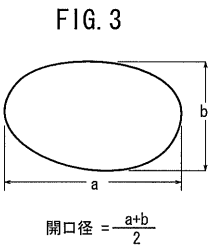
【図 1】



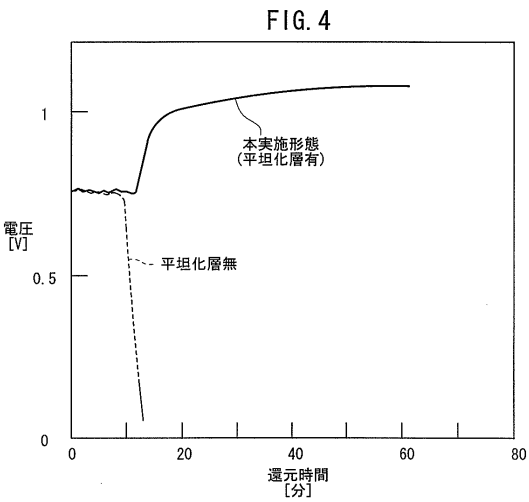
【図 2】



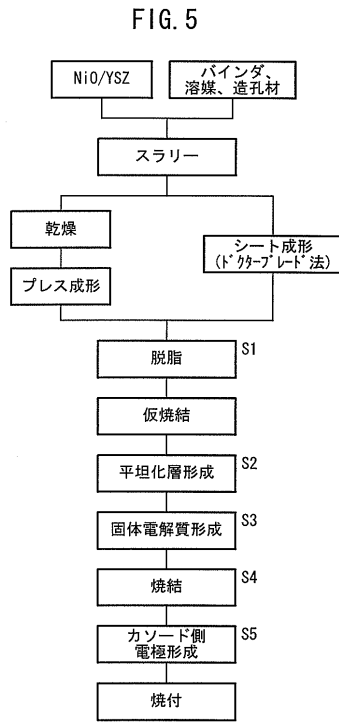
【図 3】



【図 4】

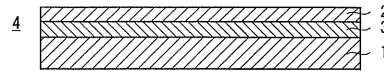


【図 5】



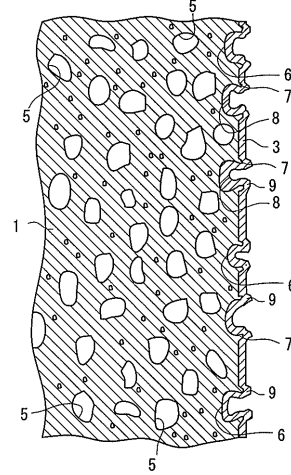
【図 6】

FIG. 6



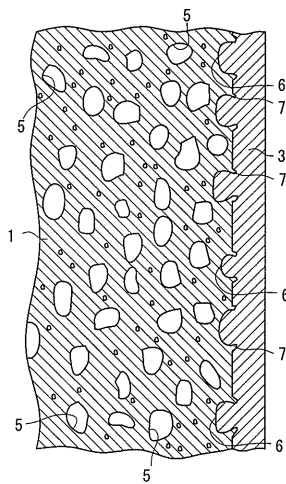
【図 7】

FIG. 7



【図 8】

FIG. 8



フロントページの続き

(72)発明者 山田 一幸

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開平04-067564(JP,A)

特開平05-190180(JP,A)

特公平07-048378(JP,B2)

国際公開第02/084774(WO,A1)

特開平10-064556(JP,A)

国際公開第02/029919(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/12